

# EPOXY RESIN MIXTURE FOR MANUFACTURING PREPREG AND COMPOSITE MATERIAL

**Publication number:** JP2269730 (A)

**Publication date:** 1990-11-05

**Inventor(s):** UORUFUGANGU FUON GENTSUKOU; YURUGEN FUUBAA; UORUFUGANGU ROGURAA; DEIITAA UIRUHERUMU +

**Applicant(s):** SIEMENS AG +

**Classification:**

- **international:** C08J5/24; C08G59/00; C08G59/30; C08G59/32; C08G59/38; C08G59/50; C08G59/62; C08K13/04; C08L63/00; H05K1/03; C08J5/24; C08G59/00; C08K13/00; C08L63/00; H05K1/03; (IPC1-7): C08G59/30; C08G59/50; C08J5/24; C08L63/00

- **European:** C08G59/30D; C08G59/32; C08G59/32F; C08G59/38; C08G59/50K3D2; H05K1/03C2B; H05K1/03C4D

**Application number:** JP19900051606 19900302

**Priority number(s):** EP19890103802 19890303

**Also published as:**

JP2797254 (B2)

EP0384940 (A1)

EP0384940 (B1)

KR100176963 (B1)

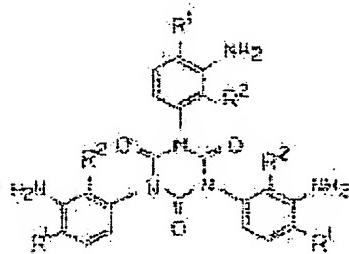
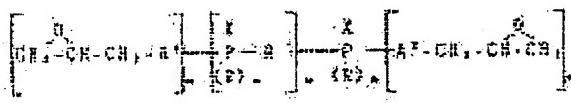
HK64096 (A)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 2269730 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0384940 (A1)**

Epoxy resin mixtures for the production of prepgs and composite materials which are inexpensive to produce and have good processing properties give, without addition of flameproofing agents, flame-resistant moulded materials of high glass transition temperature if they contain the following components: (A) a phosphorus-free aromatic and/or heterocyclic polyepoxy resin, optionally blended with an aliphatic epoxy resin, (B) an epoxide-containing phosphorus compound, and (C) an aromatic polyamine as curing agent.



⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-269730

⑫ Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成2年(1990)11月5日
C 08 G 59/30	N H R	8416-4 J	
59/50	N J F	8416-4 J	
C 08 J 5/24	C F C	6845-4 F *	

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全12頁)

⑭ 発明の名称 プリプレグ及び複合材料を製造するためのエポキシ樹脂混合物  
 ⑮ 特 願 平2-51606  
 ⑯ 出 願 平2(1990)3月2日  
 優先権主張 ⑰ 1989年3月3日 ⑱ 欧州特許機構(E P) ⑲ 89103802.8  
 ⑲ 発 明 者 ウォルフガング、フォン、ゲンツコウ ドイツ連邦共和国クラインゼンデルバッハ、ツウェッテンベーアク 1  
 ⑲ 発 明 者 ユルゲン、フーバー ドイツ連邦共和国エルランゲン、アムハイリゲンホルツ 6  
 ⑲ 発 明 者 ウォルフガング、ログ ドイツ連邦共和国メーレンドルフ、フランケンシュトアセ44  
 ⑲ 出 願 人 シーメンス、アクチエンゼゼルシャフト ドイツ連邦共和国ベルリン及ミュンヘン(番地なし)  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 富村 淳  
 最終頁に続く

明細書

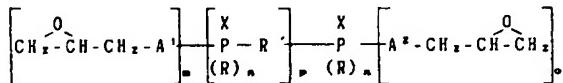
1. 発明の名称 プリプレグ及び複合材料を製造するためのエポキシ樹脂混合物

2. 特許請求の範囲

1) プリプレグ及び複合材料を製造するためのエポキシ樹脂混合物において、この混合物が以下の成分：

(A) 場合によっては脂肪族エポキシ樹脂と混合されていてもよい燐不含の芳香族及び/又は複素環式ポリエポキシ樹脂、

(B) 次の構造式：

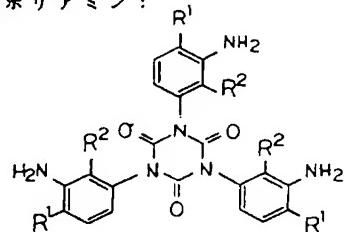


(式中 m = 0 又は 1、n = 0、1 又は 2、0 = 1、2 又は 3 を表し、その際 m + n + 0 = 3 であり、また p = 0、1 又は 2 を表し、X は自由電子対又は二重結合を介して結合された O 又は S 原子を表し、R は直接又は

O 又は S を介して結合された炭素原子数 1

~4 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 3 のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、ジアルキルアミノ基、アルキルアリールアミノ基又は 3 - トリアルキルシリル・プロピル基を表し、R' は O、S、フェニレン、ジオキシフェニレン、ジオキシナフチレン、(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>、O-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> 又は O-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O (r = 1 ~ 3) からなる橋を表し、A' 及び A'' は同じであるか又は異なっていてもよく、それぞれ単結晶又は R' に相応する橋を表す) で示されるエポキシ基含有燐化合物、

(C) 硬化剤として次の構造式で示される芳香族ポリアミン：



(式中 3 個の芳香族部分構造の各々において

- てそれぞれ基 R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> の一方は H をまた他方はアルキルを表す】  
を含むことを特徴とするプリプレグ及び複合材料を製造するためのエポキシ樹脂混合物。  
2) 成分 (B) が燐酸のジ又はトリグリシジルエステル又はこれらの化合物の混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂混合物。  
3) 成分 (B) がアルキル又はアリールホスホン酸のジグリシジルエステルであることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂混合物。  
4) 成分 (B) が亜燐酸のジ又はトリグリシジルエステル又はこれらの化合物の混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂混合物。  
5) 成分 (A) 対成分 (B) の割合が 1.0 : 1 ~ 1 : 1.0、有利には 4 : 1 ~ 1 : 4 であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物。  
6) エポキシ官能基とアミン水素官能基の割合

- 11) 請求項 1 ないし 10 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物から製造される繊維、フリース又は織物の形の又は平坦な材料の形の無機又は有機の補強材をベースとするプリプレグ及び複合材料。  
12) ガラス繊維織物と請求項 1 ないし 10 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物から製造されるプリプレグからなる印刷回路基板。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリプレグ及び複合材料を製造するためのエポキシ樹脂混合物並びにこれらのエポキシ樹脂混合物から製造されたプリプレグ及び複合材料に関する。

#### 〔従来の技術〕

エポキシ樹脂及び無機又は有機の補強材をベースとする複合材料は多くの技術分野及び日常生活において重要な意義を有するに至っている。その理由の 1 つはエポキシ樹脂の加工が極めて容易にまた確実に行い得ることであり、また 1 つには種

が 0.9 : 1 ~ 1.1 : 1、有利には約 1 : 1 であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物。

- 7) 成分 (C) が 2, 4- 及び 2, 6-ジイソシアネート・アルキルベンゾールからなる混合物を三量体化し、次いで加水分解することにより製造したポリアミンの混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物。  
8) 成分 (C) が他の芳香族及び/又は複素環式ポリアミンとの混合形で硬化剤として存在することを特徴とする請求項 1 ないし 7 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物。  
9) 硬化剤混合物中の成分 (C) の量が少なくとも 70 質量% であることを特徴とする請求項 8 記載のエポキシ樹脂混合物。  
10) エポキシ樹脂が、有利には加水分解可能なハロゲンを 0.1 質量% の量で含むエポキシ化ノボラックであることを特徴とする請求項 1 ないし 9 の 1 つに記載のエポキシ樹脂混合物。

々の使用目的に対して適合させまた複合に関与するあらゆる材料の特性を有利に利用可能とする、硬化エポキシ樹脂成形品の良好な機械的及び化学的特性水準にある。

エポキシ樹脂を複合材料に加工する処理はプリプレグの製造を経て行うのが有利である。この目的で繊維、フリース及び織物又は平坦な材料の形の無機又は有機の補強材又は埋封成分を樹脂で含浸させる。多くの場合この処理は簡単に蒸発又は気化する溶剤中の樹脂溶液で行う。その際得られるプリプレグはこの工程後もはや接着性を有すべきではなく、また同時にまだ硬化されていてはならず、むしろこの樹脂マトリックスは単に前重合化状態にあるべきである。更にプリプレグは十分に貯蔵安定でなければならない。すなわち例えば印刷回路基板を製造するには少なくとも 3 カ月の貯蔵安定性が必要とされる。更に複合材料に加工する場合、プリプレグは温度を高めた際に溶融し、補強材又は埋封成分とまた複合のために準備された材料と加圧下にできるだけ強固にかつ永続的に

結合されるべきである。すなわち網状化エポキシ樹脂マトリックスは、補強材並びに結合すべき材料、例えば金属、セラミック、鉱物及び有機の各材料に対して高い界面接着性を有していなければならない。

複合材料は硬化状態で一般に高い機械的及び熱的安定性、並びに化学的安定性及び熱形状安定性又は老化安定性であることを要求される。電気工学及び電子工学分野での使用に関しては、恒久性のある高い電気絶縁特性が求められまた特殊な使用目的に対しては更に一連の多くの付加的な要件が加えられる。印刷回路基板材としての使用に際しては、例えば広い温度範囲にわたっての寸法安定性、ガラス及び銅に対する良好な接着性、高い表面抵抗、小さい誘電損率、良好な加工特性（押し抜き可能性、穿孔可能性）、僅かな吸水性及び高い耐食性が要求される。

複合材料の積載量が増しまたその使用頻度が激しくなるにつれて、なかんづく熱形状安定性に対する要求が特に重要視されるに至った。これは材

いて人及び有価物が危険に曝されることから例えば航空機及び自動車製造用のまた公衆輸送機関用の構材で最優先される。電気工学及び特に電子工学で使用する場合、印刷回路基板材料の難燃性は、その上に組み立てられる電子デバイスが高価なものであることから、無視することができない。

従って燃焼特性を判定するため、試験規格の一つであるいわゆる U L 94 Vに基づく V - O 等級を満たさなければならない。この検査では検体を下縁に対して垂直に一定の火災で燃やす。10回の検査の燃焼時間の合計は50秒を越えてはならない。特に電子工学分野では一般的な薄い壁厚の場合、この要件を満たすことは困難である。FR 4 ラミネートに対し世界的に工業的規模で使用されているエポキシ樹脂は、この樹脂に対して約30～40%の核臭素化された芳香族エポキシ成分、すなわち約17～21%の臭素を含有する場合にのみ、この要件を満たす。他の使用目的に関してはハロゲン化合物を比較的高濃度で使用し、しばしば更に相乗剤としての三酸化アンチモンと組み

料がその加工及び使用中高温に耐え、例えば離層によって複合状態を変形又は損傷してはならないことを意味する。印刷回路基板は例えば溢流ろう付けの際に270°Cの温度に曝される。同様に切断及び穿孔処理の際にも局部的に短時間ではあるが200°C以上の温度が生じ得る。この場合高いガラス遷移温度 T<sub>g</sub> を有する材料は好ましい挙動を示す。ガラス遷移温度が上記の各値よりも高い場合には加工時に全面的に拡がる温度範囲内で形状安定性は補償され、湾曲及び離層のような損傷は十分に排除される。今日世界的に FR 4 ラミネートに対して大規模に使用されているエポキシ樹脂は、硬化後130°Cのガラス遷移温度を有するにすぎない。しかしこれは製造時に先に記載した損傷及び欠損をもたらす。従って比較可能の良好に加工できまた価格的に好ましい200°C以上のガラス遷移温度を有する材料を得ることが長いこと望まれていた。

近年重要性を増してきている他の要件は難燃性に関する要求である。この要件は多くの分野にお

合わせる。これらの化合物の問題点は、これが一方では難燃材として突出した有用性を有するものではあるが、他方ではまた極めて危険な性質を有していることである。すなわち三酸化アンチモンは発癌性化学品のリストに挙げられており、また芳香族臭素化合物は熱分解に際して極めて激しい腐食性の臭素基及び臭化水素を分離するだけでなく、酸素の存在で分解した場合には、特に高臭素化芳香族化合物はむしろ毒性の高いポリブロムジベゾフラン及びポリブロムジベンゾジオキシンを形成する可能性がある。更に臭素を含有する老朽廃材及び毒性廃材のごみ処理は極めて困難である。

形状安定性を高めることへの要求に応ずるか又はそれを満たす材料は、例えば約200°Cの T<sub>g</sub> を有するビスマレイシンイミド／トリアジン (BT) 又は260～270°Cの T<sub>g</sub> を有するポリイミド (PI) をベースとする成形品である。最近では180°Cの T<sub>g</sub> を有する BT／エポキシ配合物も提供されている。しかしこれらの樹脂系で製造されたラミネートは、エポキシ樹脂をベースとす

るラミネートに比べて加工及び処理特性が劣っている。すなわち例えばポリイミドをベースとするラミネートの製造は約230°Cのプレス成形温度及び約230°Cの温度で極めて長い後硬化時間(約8時間)を必要とする。更にポリイミドの本質的な欠点は押し抜き処理の際に離層が生じ、また鋸やフライスのような極めて高価でかつ時間がかかる加工処理を必要とする僅かな層内部接着性、並びに圧縮する前にラミネート及びプリプレグを経費をかけて乾燥(120~140°Cで2時間)することが必要となる高い吸湿性にある。更にPI及びBTをベースとする成形品を加工する場合、部品を取り付けるための孔を作る際のドリル摩耗率は一層高くなる。これらの樹脂系の別の重大な欠点はその6~10倍もの高い材料費にある。

芳香族及び/又は複素環式ポリエスボキシ樹脂すなわちポリグリシジル化合物を硬化剤としての芳香族ポリアミンと組み合わせた場合、極めてコスト的に好ましい樹脂系が得られる。例えばドイツ連邦共和国特許第2743680号明細書から

度の低下をもたらすことは公知である。すなわち例えばポリイミドのガラス遷移温度は臭素化合物の添加により40~70°C低下することが判明している(「ポリマー・ジャーナル(Polymer Journal)」第20巻、1988年、第125頁以降参照)。欧州特許出願公開第0274646号明細書に記載されているエポキシド及びポリアミンからなる系の場合、エポキシ成分の一部を4%の全臭素含有量に相応する臭素化化合物によって置換すると、T<sub>g</sub>は約50°Cほど低下し、200°C以下となることが認められている。

この理由から臭素含有難燃剤を問題性の少ない物質によって代える試みは多くなされている。すなわち例えば酸化アルミニウム水化物(「J. Fire and Flammability」第3巻、1972年、第51頁以降参照)、塩基性炭酸アルミニウム(「Plast. Engng.」第32巻、1976年、第41頁以降参照)及び水酸化マグネシウム(欧州特許出願公開第0243201号明細書)のような消火ガス作用を有する充填材、並びにポラート(「Mode-

公知のこの種のポリアミンは特に熱形状安定性で、耐老化性の網状化ポリマーを生じる。欧州特許出願公開第0274646号明細書からは、1,3,5-トリス(3-アミノ-4-アルキルフェニル)-2,4,6-トリオキソ-ヘキサヒドロトリアジンを硬化剤として使用した場合、245°Cまでのガラス遷移温度を有しあつ良好な加工及び処理特性によって特徴づけられるラミネートが得られることを読み取ることができる。

たとえ上記の樹脂系が実際に種々の燃焼特性を有していたとしても、もともと難燃性が十分でないということはすべてのものにとって欠点である。従って等級V-Oを有するUL94Vに基づく燃焼試験に合格するという、多くの使用目的にとって避け得ない要求を満足するためには、効力の大きい臭素含有難燃剤の使用は省くことができない。その結果臭素化合物と結び付いた危険因子をまた他方では臭素化合物により惹起される熱・機械的特性水準の低下を甘受しなければならない。すなわち核臭素化芳香族化合物の添加がガラス遷移温

rn Plastic」第47巻、1970年、第140頁以降参照)及びホスフェート(米国特許第2766139号及び同第3398019号明細書)のようなガラス化可能の充填材が提案されている。これらの充填材はすべて、複合材料の機械的、化学的及び電気的特性を部分的に著しく劣化させるという欠点を有する。更にこれらの充填材は沈殿傾向を有し、充填された樹脂系の粘度を高めることから、特別な多くの場合経費の嵩む加工技術を必要とする。

赤焼の難燃性作用(英国特許第1112139号明細書)、また場合によっては微粉碎二酸化珪素又は酸化アルミニウム水化物と組み合わされた難燃性作用(米国特許第3373135号明細書)も既に記載されている。この場合湿気の存在で生じる磷酸及びこれと関連する腐食により電気工学及び電子工学目的への使用を制限される材料が生じる。更に磷酸エチル、ホスホン酸エチル及びホスフィンのような有機の焼化合物は難燃性添加剤としてすでに提案されている(クリラ(H.

C. Kuryla) 及びババ (A. J. Papa) 共著、「フレーム・リタルダンシー・オブ・ポリメリック・マテリアルズ (Flame Retardancy of Polymeric Materials)」第1巻、第24~38頁及び第52~61頁、Marcel Dekker, Inc. 社、New York在、1973年参照)。これらの化合物はその“軟化”特性に関して知られており、またポリマー用軟化剤として一般に大規模に使用されている (英國特許第10794号明細書) ことから、これらの選択可能性もほとんど期待できない。

エポキシ樹脂の難燃性を調整するためには、エポキシ樹脂の架橋内に固着可能なエポキシ基含有焼化物のような焼化物も使用することができる。もちろんこれらの化合物の大部分は液体又は結晶であり、従ってエポキシ樹脂の難燃性の調整にとっては何らの問題も存在しない。すなわちこれらの化合物は固体樹脂の軟化点を著しく下げ、粘性にするか又は結晶化合物の場合には再び結晶させるからである (ドイツ連邦共和国特許出願公開第2538675号明細書参照)。従ってエボ

(「ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス (Journal of Macromolecular Science)」第C1巻、第1号、1967年、第3頁以降参照)。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、価格的に有利に入手できまた工業的規模で存在するエポキシ樹脂と比較できる加工可能性を有し、かつハロゲン化合物又は三酸化アンチモンを添加することなく、難燃性のすなわちV-O等級のUL94Vに相当する可能な限り高いガラス遷移温度 (> 200°C) を有する成形品及び複合材料を供給することのできる、プリアレグ及び複合材料を製造するためのエポキシ樹脂混合物を提供することにある。

#### (課題を解決するための手段)

この課題は本発明によれば、エポキシ樹脂が以下の各成分を含有することによって達成される。すなわち

(A) 場合によっては脂肪族エポキシ樹脂と混合されていてもよい、焼不含の芳香族及び/又

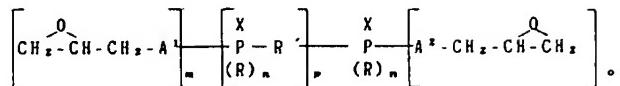
キシ基含有焼化物は公知のすべての操作方でまず前反応においてビスフェノール又はフェノール樹脂 (ドイツ連邦共和国特許出願公開第2538675号明細書及び特開昭58-185631号公報)、ジカルボン酸 (「Vysokomol. Soedin」 Ser. B. 29 (1)、第45~47頁、1987年)又はジヒドロキシ化合物及びジカルボン酸からなるポリエステル樹脂 (特開昭50-43221号公報)と反応し、その後エポキシ樹脂 (主としてイオン状態である) とその混合において初めて硬化される。この場合得られた難燃性は僅かである。すなわち例えばビスフェノールとの前反応によって得られた樹脂では23.5~24のLOI (Limiting Oxygen Index) 値が得られる (ドイツ連邦共和国特許出願公開第2538675号明細書参照)。この値はウール (LOI = 25) のような完全に燃焼可能の材料での値であり、一方周知のような難燃性材料のLOI値はポリスルホン (LOI = 30)、ポリ塩化ビニル (LOI = 42)、ポリ塩化ビニリデン (LOI = 60) 及びポ

リテトラフルオロエチレン (LOI = 95) のように極めて高い [クレベレン (D. W. V. Krevelen) 著「プロパティーズ・オブ・ポリマーズ (Properties of Polymers)」Elsevier Scientific Publishing Corp.社、Amsterdam、Oxford、New York 在、1976年、第526頁以降参照]。ポリエステル樹脂とトリグリシジルホスフェートとの反応生成物の場合 (特開昭50-43221号公報参照)、ポリエステル繊維の難燃性を調整するためにはいわゆるハロゲン化合物及び三酸化アンチモンを添加しなければならない。

硬化により得られる成形品の熱的・機械的特性も不十分である。すなわち例えばメチル-ジグリシジル-ホスホネート及びジカルボン酸からなるエポキシ樹脂をアミン硬化した場合、45~80°CのT<sub>c</sub>が得られる (「Vysokomol. Soedin」 Ser. B. 29 (1)、第45~47頁、1987年参照)。これは、焼酸エステル基がポリマーの主鎖並びに側鎖をも徹底的に軟化し、これによりガラス遷移温度を低下させるという経験と一致する

は複素環式ポリエポキシ樹脂、

(B) 次の構造式：



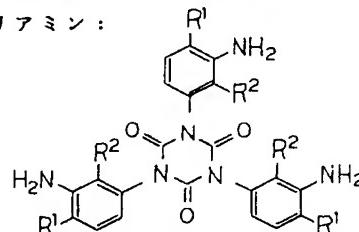
(式中  $m = 0$  又は  $1$ 、  $n = 0$ 、  $1$  又は  $2$ 、 及び  $o = 1$ 、  $2$  又は  $3$  を表し、 その際  $m + n + o = 3$  であり、 また  $p = 0$ 、  $1$  又は  $2$  を表し、  $X$  は自由電子対又は二重結合を介して結合された  $O$  又は  $S$  原子を表し、  $R'$  は直接又は  $O$  又は  $S$  を介して結合された炭素原子数  $1 \sim 4$  のアルキル基、 炭素原子数  $2 \sim 3$  のアルケニル基、 アリール基例えればフェニル、 アルコキシフェニル、 ニトロフェニル、 ナフチル及びビフェニル、 アラルキル基例えればベンジル、 ジアルキルアミノ基、 アルキルアリールアミノ基又は  $3$ -トリアルキルシリル・プロピル基を表し、  $R''$  は  $O$ 、  $S$ 、 フェニレン、 ジオキシフェニレン、 ジオキシナフチレン、  $(\text{CH}_2)_r$ 、  $O-(\text{CH}_2)_r$  又は  $O-(\text{CH}_2)_r-O$  ( $r = 1 \sim 3$ ) からなる橋を表し、  $A'$  及び  $A^2$  は同じであるか又は異

組み合わせが価格的に好ましくかつ工業的規模で存在するエポキシ樹脂と比較可能というよりはむしろ一層良好に加工することができる事が判明した。公知技術では不可欠なものとして記載されている液状又は結晶状エポキシ基含有焼化物とビスフェノール又はジカルボン酸との前反応は従って必要とされない。

ポリエポキシ樹脂、 すなわちポリグリシジル化合物としては特に以下の化合物が適している。ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、 ビスフェノール-F-ジグリシジルエーテル及びビスフェノール-S-ジグリシジルエーテルのような芳香族ポリグリシジルエーテル、 フェノール／ホルムアルデヒド樹脂及びクレゾール／ホルムアルデヒド樹脂からのポリグリシジルエーテル、 レゾルシンジグリシジルエーテル及びテトラキス( $p$ -グリシジルフェニル)-エタン、 フタル酸、 イソフタル酸及びテレフタル酸並びにトリメリット酸からのジ又はポリグリシジルエステル、 芳香族アミン及び複素環式窒素塩基からのN-グリシジ

なっていてもよく、 それぞれ単結晶又は  $R''$  に相応する構を表す) で示されるエポキシ基含有焼化物、

(C) 硬化剤として次の構造式で示される芳香族ポリアミン：



(式中 3 個の芳香族部分構造の各々においてそれぞれ基  $R'$  及び  $R''$  の一方は  $H$  をまた他方はアルキルを表す)。

まったく驚くべきことには上記の各成分、 すなわち (焼不含の) 芳香族及び / 又は複素環式ポリエポキシ樹脂、 エポキシ基含有焼化物及びポリアミン (硬化剤として) の各成分を組み合わせて使用した場合、 これから得られた反応樹脂成形品の難燃性も、 また更にはその機械的強度も明らかに上昇することが判明した。更に予想外にも本発明による成分 (A)、 (B) 及び (C) からなる

ル化合物例えば  $N, N$ -ジグリシジルアニリン、  $N, N, O$ -トリグリシジル- $p$ -アミノフェノール、 トリグリシジルイソシアヌレート及び  $N, N', N'$ -テトラグリシジル-ビス( $p$ -アミノフェニル)-メタン、 ヒダントイン-エポキシ樹脂及びウラシル-エポキシ樹脂並びに  $1, 4$ -ブタンジオール、 トリメチロールプロパン及びポリアルキレングリコールのような多価の脂肪族アルコール類からのジ及びポリグリシジル化合物、 更に成分 (A) としては変性されたエポキシ樹脂、 例えはオキサゾリジノン変成エポキシ樹脂も適している。この種の化合物は既に公知である (「Angew. Makromol. Chem.」第44巻、 1975年、 第151～163頁、 並びに米国特許第3334110号明細書参照)。これに関してはビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルとジフェニルメタンジイソシアネートとの反応生成物 (適当な促進剤の存在下で) を例示しておく。

変性エポキシ樹脂の他の例としてはエポキシ樹脂

とアミン変性されたビスマレインイミドからの反応生成物を挙げる。ポリエポキシ樹脂は本発明によるエポキシ樹脂混合物中に単独で又は混合して存在することができる。ポリエポキシ樹脂としては有利には加水分解可能なハロゲンを<0.1%の含有量で含むエポキシ化ノボラックを使用するのが有利である。

成分(B)も単独の化合物の形でもまた数種の化合物を混合した形でも使用することができる。成分(B)として例えばすべて公知である以下のエポキシ基含有焼化合物が適している。メチル・ジグリシジル・ホスホネート、エチル・ジグリシジル・ホスホネート、プロピル・ジグリシジル・ホスホネート、ブチル・ジグリシジル・ホスホネート、ビニル・ジグリシジル・ホスホネート、フェニル・ジグリシジル・ホスホネート及びビフェニル・ジグリシジル・ホスホネート；メチル・ジグリシジル・ホスフェート、エチル・ジグリシジル・ホスフェート、n-プロピル・ジグリシジル・ホスフェート、n-ブチル・ジグリシジル・ホ

のエポキシ化によって（米国特許第2856369号明細書）行われる。

成分(A)及び(B)の混合割合は、所望の特性スペクトルに応じて広範囲に変えることができる。更に特定の用途に対しては成分(A)をまったく省くことも可能である。本発明によるエポキシ樹脂混合物では(A)対(B)の混合割合は1:0:1~1:10であり、有利には4:1~1:4、特に2:1~1:2である。

本発明によるエポキシ樹脂混合物において硬化剤として作用する芳香族ポリアミンは一部は既に公知である。R<sup>1</sup>-アルキル及びR<sup>2</sup>-Hの前記構造式のポリアミンは欧州特許出願公開第0274646号明細書に記載されている。これらのポリアミンは2,4-ジイソシアネート・アルキルベンゾールを三量体化し、その後残留するイソシアネート基を加水分解することによって製造される。R<sup>1</sup>=H及びR<sup>2</sup>=アルキルである化合物は同様に2,6-ジイソシアネート・アルキルベンゾールを三量体化し、その後加水分解することに

スフェート、イソブチル・ジグリシジル・ホスフェート、アリル・ジグリシジル・ホスフェート、フェニル・ジグリシジル・ホスフェート、p-メトキシフェニル・ジグリシジル・ホスフェート、p-エトキシフェニル・ジグリシジル・ホスフェート、p-ブロピルオキシフェニル・ジグリシジル・ホスフェート、p-イソブロピルオキシフェニル・ジグリシジル・ホスフェート、フェニルチオ・ジグリシジル・ホスフェート、トリグリシジル・ホスフェート、トリス(グリシジルエチル)ホスフェート、p-グリシジルフェニル・エチル・グリシジル・ホスフェート及びベンチル・ジグリシジル・チオホスフェート。

これらの化合物の合成は例えばホスホン酸クロリド又は焼酸クロリドとグリシドールとの反応によって（「Zh. Obshch. Khim.」第54巻、第10版、1984年、第2404頁以降参照）、焼酸又はホスホン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって（特開昭51-143620号公報）又はオレフィン二重結合を有する基を含む焼化合物

より得られる。本発明によるエポキシ樹脂混合物における成分(C)としては前述の二種のポリアミン並びにこれらの化合物の混合物も使用することができる。更に2,4-及び2,6-ジイソシアネート・アルキルベンゾールからなる混合物を三量体化し、引続きこの三量体を加水分解することによって得られるポリアミンも使用することができる。この種の混合物は工業的に大量入手可能であり、価格的に有利な硬化剤成分の製造を可能にする。

イソシアネート基含有三量体化生成物の加水分解に際して、イソシアネート基とアミノ基との間に反応が生じる可能性がある。この場合加水分解反応の副生成物として尿素基を有する複素環式ポリアミンが得られる。この種のポリアミンは本発明によるエポキシ樹脂混合物において付加的な硬化剤成分として使用することができる。すなわち本来の硬化剤と混合して使用することができる。本来の硬化剤の他に又は上記の硬化剤混合物の他にエポキシ樹脂混合物には、4,4-ジアミノ

ジフェニルメタン及び4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンのような他の芳香族ポリアミン、及び／又は他の複素環式ポリアミンも使用可能である。硬化剤混合物におけるこの種のポリアミンの量は一般に最高30質量%である。

使用されるエポキシ官能基（成分A及びB）と使用されるアミン水素官能基NH（成分C）との割合は本発明によるエポキシ樹脂混合物の場合0.9 : 1 ~ 1.5 : 1 であってよく、好ましくは0.9 : 1 ~ 1.1 : 1、有利には約1 : 1である。

プリプレグを製造するため、個々の成分を別々に又は一緒にアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メトキシエタノール及びジメチルホルムアミドのような価格的に好ましい溶剤にか又はこの種の溶剤の混合物中に溶解し、場合によっては1つの溶液に合し、慣用の含浸装置で加工する。すなわちガラス、金属、鉱物、炭素、アラミド、ポリフェニレンスルフィド及びセルロースのような無機又は有機材料からなる繊維並びにこれから製造した繊物又はフリースを含浸させるか又は金

樹脂成形品に比べて発煙量が著しく減少することは優れた利点である。

更に硬化された複合材料は広い温度範囲にわたって一定の小さな熱膨張率によってまた高い耐化學薬品性、耐腐食性、僅かな吸水性及び極めて良好な電気的特性値によって特徴づけられる。従って補強すべき又は結合すべき材料への接着性は傑出している。上記形式の補強材を使用した場合、機械的に高負荷可能の構造材用プリプレグが得られる。これらの構造材は例えば機械工学、車両工学、航空工学及び電気工学に、例えば印刷回路基板製造用プリプレグの形で使用するのにまた特に多層回路を製造するのにも適している。

印刷回路基板材として使用した場合、その銅からなる導電路の高い接着強度、高い耐離層性及び優れた加工特性は特に有利であり、これは例えばスルーホールの穿孔に際して僅かな穿孔摩耗で申し分のない穿孔が得られることを示す。従って本発明により製造された材料を使用した場合、二層及び多層印刷回路基板は、従来技術で用いられる

又はプラスチックからなる箱のような平坦な材料を被覆するために使用する。次に含浸又は被覆された補強材又は埋封成分を高めた温度で乾燥するが、その際溶剤は除去され、ポリエポキシ樹脂の重合が起こる。総括的に見てこの方法により費用的に極めて有利に意図した特性が得られる。

上記のようにして製造された被覆材及びプリプレグは非接着性であり、室温で3ヶ月及びそれ以上貯蔵安定である、すなわちこれらは十分な貯蔵安定性を有する。これらの物質は200°Cまでの温度で、250~300°Cの高いガラス遷移温度によってまた固有の難燃性によって特徴づけられる複合材料に加圧成形することができる。埋封材料として例えば60~62%の質量成分を有するガラス布を使用した場合、UL-94Vに基づく燃焼試験は、ハロゲン化合物又は他の難燃性添加剤を加えることなく、壁厚1.6mm又は0.8mmにすぎない検体自体で確実にV-O級で合格した。その際腐食性又は特に毒性の分解生成物を生じないこと及び他のポリマー材、特に臭素含有エポキシ

材料を使用した場合に比べて一層確実にかつ価格的に有利に製造することができる。現在印刷回路基板技術において広範囲に使用されているFR4材の場合、銅層を引続き導電接続するために穿孔を後から腐食除去しなければならない。ポリイミドをベースとする印刷回路基板では、印刷回路基板を製造する際の高い材料費及び費用の嵩む技術工程を除去した場合にも、より多くの穿孔摩耗処理が必要であることを考慮しなければならない。

#### (実施例)

本発明を以下実施例に基づき更に詳述する。

#### 例 1：プリプレグの製造

エチルメチルケトンB質量部中のエポキシ化ノボラック（エポキシ価0.57）A質量部（MT）の溶液に、エチルメチルケトンD質量部中のポリアミン（これはトルオール-2, 4-ジイソシアネートとトルオール-2, 6-ジイソシアネートとからなる4:1混合物を三量体化し、次いで加水分解することにより、NH<sub>2</sub>値8.7を有する生成物にすることによって製造した）C質量部の溶

第1表

液及びフェニル・ジグリシジル・ホスホネート（製造法は「Zh. Obshch. Khim.」第54巻、第10版、1984年、第2404頁以降参照）E質量部を加える。第1表に種々のエポキシ樹脂混合物の組成を示す。これらの混合物でガラス布（バスケット織、単位面積当たりの重量197g/m<sup>2</sup>）を連続的に含浸させ、垂直乾燥装置内で50～130°Cの温度で乾燥した。こうして製造されたプリプレグは非接着性であり、室温で3ヶ月以上貯蔵安定である。

（以下余白）

（了）

実験番号	1	2	3	4	5
成 分（質量部）：					
A	6.6	4.8	4.2	3.4	0
B	1.8	1.6	1.4	1.1	0
C	3.4	3.6	3.6	3.6	4.0
D	3.4	2.8	2.8	2.4	3.4
E	0	1.6	2.2	3.0	6.0

成 分（質量部）：	1	2	3	4	5
A	6.6	4.8	4.2	3.4	0
B	1.8	1.6	1.4	1.1	0
C	3.4	3.6	3.6	3.6	4.0
D	3.4	2.8	2.8	2.4	3.4
E	0	1.6	2.2	3.0	6.0

#### プリプレグ：

溶剤残量（%）	0.5	0.4	0.3	0.3	<0.2
170°Cでの残留物ゲル化時間（秒）	47	60	65	71	61

従来技術と比較可能にするため、他のもう1つの実験でポリアミンを従来の工業的に最も多く使用される硬化剤ジシアノジアミドによって代えた。更にフェニル・ジグリシジル・ホスホネート6.0質量部に、ジメチルホルムアミド1.5質量部中のジシアノジアミド9質量部の溶液及びジメチルベンジルアミン0.9質量部を加えた。その際得られ

た溶液を用いて、ガラス布（バスケット織、単位面積当たりの重量197g/m<sup>2</sup>）を連続的に含浸させ、50～160°Cの温度で垂直乾燥装置に通すことにより、実験を行った。しかし引き抜き速度及び設定温度を変えたにもかかわらずプリプレグを製造することは不可能であることが判った。それというのも樹脂がこの乾燥条件で稀釈され、ガラス布から流れ落ちたからである。これらの実験は、溶剤を除去した滴下可能な樹脂それ自体が乾燥槽中で160°Cで45分後及び引続き180°Cで120分後も硬化し得ないことを示した。従ってこの系の以後の評価は行わなかった。

#### 例2：ラミネートの製造

例1で得られたプリプレグの各8組をプレス加工機で175°C及び70バールで成形した。厚さ1.6mmのラミネートを10分後にプレス機から除去し、引続き200°Cで2時間後硬化した。こうして得られた成形体をそのガラス遷移温度（T<sub>g</sub>）及びUL94Vによる可燃性につき試験した。

各値を第2表にまとめる（実験番号は例1のそれ

と一致する）。

第2表

実験番号	1	2	3	4	5
測定値：					
T <sub>g</sub> (°C)	230	250	260	260	260
UL94Vによる平均燃焼時間（秒）	>40	4.5	1.4	<1	0
等級	不可能	V-0	V-0	V-0	V-0

#### 例3：印刷回路基板材の製造

例1により製造したプリプレグ各8組の積層体をその上側及び下側でそれぞれ鋼箔（厚さ1.8μm）を張り、175°C及び70バールで30分間プレス加工した。このいわゆる基材をその後2時間炉中で200°Cで後硬化した。第3表はこの材料で測定された試験値を含む（実験番号は例1のそれと一致する）。

第3表

実験番号	2	3	4
測定値：			
RTでの Cu 箔の接着力(N/mm)	1.5	1.6	1.6
層結合を判断するための鋼球試験	+	+	+
288 °C/20 秒でのろう浴試験	+	+	+
吸水量(g)	1.4	1.6	1.6
表面抵抗(オーム)	8.10 <sup>13</sup>	8.10 <sup>13</sup>	8.10 <sup>13</sup>
誘電定数(1MHz)	4.82	4.88	4.85
IEC249-1による平均燃焼時間(秒)	2.4	1.2	<1
DIN53-488による薄切可能性	+	+	+
穿孔摩耗試験	+	+	+
Cu層の構造化後：			
IPC-B-25による表面腐食	+	+	+
IEC249-1による切断線腐食、 (“+”は合格を意味する)	+	+	+

例5

エチルメチルケトン中のエポキシ化ノボラック(エポキシ価0.57)175質量部の80%溶液に、エチルメチルケトン中の例1に相応するポリアミン(NH<sub>2</sub>価8.7%)183質量部の60%溶液並びにグリシジル基含有焼成化合物の種々異なる質量部(第4表参照)を加えた。その際得られた溶液は多くの場合プリプレグに加工するには高すぎる粘度を有し、従って直接含浸装置において他のエチルメチルケトンで稀釈することにより、ガラス布(バスケット織、単位面積当たりの重量197g/m<sup>2</sup>)を含浸させかつ引続き50~130°Cで垂直乾燥した際に、厚さ0.22~0.23mmのプリプレグを製造することができるようとした。プリプレグは乾燥後非接着性であり、室温で3カ月以上貯蔵安定である。

プリプレグ各8組をプレス加工機内で175°C及び70バールで成形した。厚さ1.6mmのラミネートを10分後プレス機から除去し、引続き200°Cで2時間後硬化した。第4表はこのラミネー

例4

エポキシ化ノボラック(エポキシ価：0.57)  
38質量部をエチルメチルケトン14質量部に溶かし、エチルメチルケトン30質量部中の例1に相応して製造したポリアミン(NH<sub>2</sub>価8.7%)14質量部の溶液並びにトリグリシジルホスフェート(その製造については「プラスチック・ウント・カウチュク(Plaste und Kautschuk)」第8巻、1964年、第515頁以降参照)22質量部を加えた。得られた溶液を例1に記載したのと同様にして、プリプレグに加工した。プリプレグの残留溶媒含有量は0.3%であり、170°Cでのそのゲル化時間は35秒であった。プリプレグは乾燥後非接着性であり、室温で3カ月以上貯蔵安定である。

プリプレグ各8組をプレス加工機で175°C及び70バールで成形した。厚さ1.6mmのラミネートを10分後にプレス機から除去し、引続き200°Cで2時間後硬化した。こうして得られた成形体のガラス遷移温度は300°Cであった。

トで測定された値を含む。

第4表

実験番号	6	7	8	9	10	11
プリプレグ製造のための各成分(質量部)：						
エポキシ化ノボラック	175	175	175	175	175	175
ポリアミン	183	183	183	183	183	183
メチル-ジグリシジル -ホスホネート <sup>2)</sup>	104	-	-	-	-	-
エチル-ジグリシジル -ホスホネート <sup>2)</sup>	-	111	-	-	-	-
メチル-ジグリシジル -ホスフェート <sup>2)</sup>	-	-	112	-	-	-
エチル-ジグリシジル -ホスフェート <sup>2)</sup>	-	-	-	119	-	-
フェニル-ジグリシジル -ホスフェート <sup>2)</sup>	-	-	-	-	143	-
p-メトキシフェニル- ジグリシジル-ホスフェート <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	158
ラミネートでの測定値：						
ガラス遷移温度T <sub>g</sub> (°C)	270	270	260	260	270	260
UL 94Vによる平均燃焼時間(秒)	2.5	4.0	2.0	3.1	<1	2.0
等級	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

- 「Zh. Obshch. Khim.」 54 (10)、2404  
(1984) 又は「C. A.」 102 (19)、  
166845 d 参照
- 「Izv. Akad. Nauk. SSSR」 Ser. Khim. (9)、  
2006 (1967) 又は「C. A.」 68 (7)  
、29789 d 参照。

例 6

エチルメチルケトン中のエポキシ樹脂の種々なる質量部（第5表参照）の80%溶液に、エチルメチルケトン中の例1に相応するポリアミン（NH<sub>2</sub> 値 8.7%）183 質量部の60%溶液並びにフェニル・ジグリシジル・ホスホネート 135 質量部を加えた。その際得られた溶液は多くの場合プリプレグに加工するには高すぎる粘度を有し、従って直接含浸装置において他のエチルメチルケトンで稀釈することにより、ガラス布（バスケット織、単位面積当たりの重量 197 g/m<sup>2</sup>）を含浸させかつ引続き 50 ~ 130 °C で垂直乾燥した際に、厚さ 0.22 ~ 0.23 mm のプリプレグを製造

(以下同様  
の表示)

することができるようにした。プリプレグは乾燥後非接着性であり、また 3 カ月以上貯蔵安定である。

プリプレグ各 8 組をプレス加工機内で 175 °C 及び 70 バールで成形した。厚さ 1.6 mm のラミネートを 10 分後プレス機から除去し、引続き 200 °C で 2 時間後硬化した。第5表はこの材料で測定された値を含む。

- <sup>1)</sup> エポキシ価 0.57、  
25 °C での粘度 4000 ~ 6000 mPa.s
- <sup>2)</sup> エポキシ価 0.61  
25 °C での粘度 1200 ± 100 mPa.s
- <sup>3)</sup> エポキシ価 0.57、  
80 °C での粘度 9000 mPa.s。

実験番号	12	13	14	15	16
プリプレグ製造のための各成分（質量部）：					
エポキシ化ノボラック <sup>1)</sup>	185	93			
オキサゾリジノン変成	-	238	-	-	-
エポキシ樹脂 <sup>2)</sup>					
ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル <sup>3)</sup>	-	-	175	-	-
ビスフェノール-F-ジグリシジルエーテル <sup>4)</sup>	-	-	-	164	-
ヒドントイン-エポキシ樹脂 <sup>5)</sup>	-	-	-	-	175
ポリアミン	183	183	183	183	183
フェニル-ジグリシジル-ホスホネート	135	135	135	135	135
ラミネートでの測定値：					
ガラス遷移温度 T <sub>g</sub> (°C)	275	230	260	255	270
UL94V による平均燃焼時間 (秒)	1.2	4.2	2.2	1.5	3.0
等級	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

- <sup>1)</sup> エポキシ価 0.54、  
150 °C での粘度 600 cSt
- <sup>2)</sup> エポキシ価 0.21

(6118) 代表人: 井上七郎  
理  
工  
士

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 63/00

識別記号

N J W

庁内整理番号

8416-4 J

⑦発明者 ディーター、ウイルヘルム ドイツ連邦共和国フォルヒハイム、ベルクシユトラーセ32  
ベー

(11) Publication Number: H02-269730  
 (43) Date of Publication of Application: November 5, 1990  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>.  
 C08G 59/30  
 5 C08G 59/50  
 C08J 5/24  
 (21) Application Number: H02-051606  
 (22) Application Date: March 2, 1990  
 (71) Applicant: SIEMENS AG  
 10 (72) Inventor: VON GENTZKOW Wolfgang  
                   HUBER Juergen  
                   ROGLER Wolfgang  
                   DIETER Wilhelm

15 Priority  
 (31) Priority Number: 89103802.8  
 (32) Priority Date: March 3, 1989  
 (33) Priority Country: EP

---

## 20 Specification

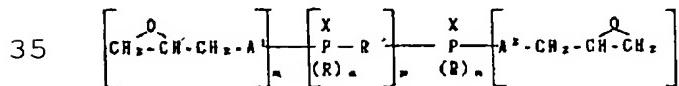
## 1. Title of the Invention

EPOXY RESIN MIXTURE FOR MANUFACTURING PREPREG AND  
 COMPOSITE MATERIAL

25

## 2. Claims

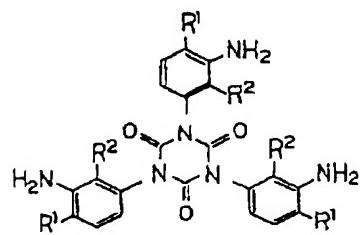
- 1) An epoxy resin mixture for manufacturing a prepreg and a composite material, comprising the following components:  
 (A) a phosphorus-free aromatic and/or heterocyclic polyepoxy resin which may be optionally mixed with an aliphatic epoxy resin,  
 30 (B) an epoxy group-containing phosphorus compound represented by the following structural formula:



wherein m represents 0 or 1; n represents 0, 1 or 2; o represents 1, 2 or 3, provided that  $m + n + o = 3$ ; p represents 0, 1 or 2; X represents an O or S atom bonded via a free electron pair or a double bond; R represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, an alkenyl group having 2 to 3 carbon atoms, an aryl group, an aralkyl group, a dialkylamino group, an alkylarylamino group or a 3-trialkylsilyl-propyl group, bonded directly or via O or S; R' represents a bridge composed of O, S, phenylene, dioxyphenylene, dioxynaphthylene,  $(CH_2)_r$ , O- $(CH_2)_r$  or O- $(CH_2)_r$ -O ( $r = 1$  to 3); A<sup>1</sup> and A<sup>2</sup> may be the same or different and each represent a single crystal or a bridge corresponding to R', and

(C) an aromatic polyamine, as a curing agent, represented by the following structural formula:

15



20

wherein one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represents H and the other represents an alkyl group in each of three aromatic partial structures.

2) The epoxy resin mixture according to claim 1, wherein the component (B) is a di- or triglycidyl ester of phosphoric acid, or a mixture thereof.

3) The epoxy resin mixture according to claim 1, wherein the component (B) is a diglycidyl ester of alkyl- or arylphosphonic acid.

4) The epoxy resin mixture according to claim 1, wherein the component (B) is a di- or triglycidyl ester of phosphorous acid, or a mixture thereof.

5) The epoxy resin mixture according to any one of claims 1 to 4, wherein a ratio of the component (A) to the component (B) is from 10:1 to 1:10, and advantageously from 4:1 to 1:4.

35 6) The epoxy resin mixture according to any one of claims

1 to 5, wherein a ratio of an epoxy functional group to an amine-hydrogen functional group is from 0.9:1 to 1.1:1, and advantageously about 1:1.

5 7) The epoxy resin mixture according to any one of claims 1 to 6, wherein the component (C) is a mixture of polyamines prepared by trimerizing a mixture of 2,4- and 2,6-diisocyanate-alkylbenzenes, followed by hydrolysis.

8) The epoxy resin mixture according to any one of claims 1 to 7, wherein the component (C) is present as a curing agent 10 in a mixture with another aromatic and/or heterocyclic polyamine.

9) The epoxy resin mixture according to claim 8, wherein the amount of the component (C) in the curing agent mixture is at least 70% by weight.

15 10) The epoxy resin mixture according to any one of claims 1 to 9, wherein the epoxy resin is advantageously epoxidized novolak containing 0.1% by weight of a hydrolyzable halogen.

11) A prepreg and a composite material, comprising an inorganic or organic reinforcing material made of the epoxy 20 resin mixture according to any one of claims 1 to 10 in the form of a fiber, fleece or a fabric, or in the form of a flat material.

12) A printed circuit board comprising a glass fiber woven fabric and a prepreg made of the epoxy resin mixture according to any one of claims 1 to 10.

25

### 3. Detailed Description of the Invention [Field of Industrial Application]

The present invention relates to epoxy resin mixtures for manufacturing prepgs and composite materials, and to the 30 prepgs and the composite materials manufactured from these epoxy resin mixtures.

#### [Prior Art]

Composite materials based on epoxy resins and inorganic or organic reinforcing materials have attained considerable 35 importance in many areas of technology and daily life. This

is partly due to the fact that the epoxy resins can be processed relatively easily and reliably and also to the satisfactory mechanical and chemical property levels of the cured epoxy resin molded articles. These property levels allow the epoxy resin 5 materials to be adapted to diverse application purposes and allow the properties of the materials involved in the composition to be used advantageously.

Epoxy resins are advantageously processed into composite materials via the production of prepgs. For this purpose, 10 inorganic or organic reinforcing materials, that is, insertion components, in the form of a fiber, fleece or a fabric or a flat material, are impregnated with the resin. In most cases, this is accomplished with a solution of the resin in an easily vaporizable or volatilizable solvent. The prepgs obtained 15 after this process must not have adherence anymore, and they also should not have been cured yet; on the contrary, the resin matrix should be merely in a prepolymerized state. In addition, the prepgs must be sufficiently stable in storage. Thus, for example, storage stability of at least three months is required 20 for manufacturing printed circuit boards. In the subsequent processing into composite materials, the prepgs must furthermore melt when heated and must bind together under pressure with the reinforcing materials or insertion components as well as with the materials provided for the composition as 25 compactly and permanently as possible. That is, the reticular epoxy resin matrix must have a high degree of interfacial adherence with the reinforcing materials, as well as with the materials to be bonded together, such as metallic, ceramic, mineral and organic materials.

30 In the cured state, high mechanical and thermal stability as well as chemical stability and thermal shape stability or age resistance are generally required of the composite materials. For electrotechnological and electronics applications, there is additionally a requirement for 35 long-lasting and high electrical insulating properties. There

are also a multitude of additional requirements for special application purposes. Required for the application as a printed circuit board material are, for example, dimensional stability over a broad temperature range, satisfactory  
5 adherence to glass and copper, high surface resistance, a low dielectric loss factor, satisfactory machining characteristics (punching capability, boring capability), small water absorption and high corrosion resistance.

With an increased loading amount and frequent use of the  
10 composite materials, the requirement for thermal shape stability is given special importance. This means that during processing and use, the materials must withstand high temperatures without the composite state being deformed or damaged, for example as the result of delamination. Printed  
15 circuit boards are exposed to a temperature of 270°C during flow soldering, for example. In the same way, during cutting and boring operations, temperatures of over 200°C can occur locally for brief periods. In such a case, materials with a high glass transition temperature  $T_g$  show a favorable behavior. If this  
20 glass transition temperature lies above the mentioned values, then shape stability is compensated and damages such as warping and delamination are largely eliminated over the entire temperature range covered during processing. The epoxy resin currently used world-wide on a large scale for FR4 laminates  
25 has a glass transition temperature after curing of only 130°C. However, this leads to damages and breakdowns described above in manufacturing. Therefore, there has been a long-lasting need for cost-effective materials with comparatively satisfactory processability and a glass transition temperature  
30 of over 200°C.

Another requirement that has recently gained importance is the requirement for flame retardance. In many areas, this requirement is given the first priority due to the danger to human beings and material assets, for example in structural  
35 materials for airplane and motor vehicle construction and for

public transportation vehicles. In electrotechnological and particularly electronics applications, it is absolutely necessary for the printed circuit board materials to be flame retardant due to the substantial worth of the electronic devices 5 assembled on them.

To assess burning characteristics, it is essential to satisfy one of the testing standards, namely the V-O rating according to UL 94V. In this test, a defined flame is applied vertically to the lower edge of a test piece. The sum of the 10 combustion periods for ten tests must not exceed 50 seconds. This requirement is difficult to fulfill, especially when the wall thicknesses are thin, as is usually the case in the field 15 of electronics. The epoxy resin used world-wide in an industrial scale for FR4 laminates fulfills these requirements only when it contains approximately 30 to 40% of core-brominated, aromatic epoxy components, that is, approximately 17 to 21% of bromine. For other application purposes, comparatively high concentrations of halogen compounds are used and the epoxy resin is often further combined with antimony trioxide as a synergist. 20 The difficulty associated with these compounds is that, on one hand, they may be very effective as flame-retarding materials, but, on the other hand, they possess very dangerous properties. Thus, antimony trioxide is on the list of carcinogenic chemicals. Also, in thermal decomposition, aromatic bromine compounds not 25 only split off bromine radicals and hydrogen bromide, which has pronounced corrosiveness, but also when decomposed in the presence of oxygen, the highly brominated aromatic hydrocarbon compounds in particular can also form highly toxic polybromodibenzofurans and polybromodibenzodioxins. Furthermore, there are considerable difficulties involved in 30 the disposal of bromine-containing waste materials and toxic waste.

Examples of the materials, which comply with the requirement for increased shape stability or even fulfill this 35 requirement, include molded articles based on a

bismaleimide/triazine (BT) with a  $T_g$  of approximately 200°C or a polyimide (PI) with a  $T_g$  of 260°C to 270°C. Recently, BT/epoxy blends with a  $T_g$  of 180°C are also being offered. Laminates manufactured with these resin systems, however, exhibit poor processing and machining characteristics than laminates based on an epoxy resin. Thus, for example, manufacture of laminates based on a polyimide necessitates press-molding temperatures of about 230°C and considerably long post cure times (about 8 hours) at a temperature of about 230°C. Other inherent disadvantages of the polyimides are the low level of interlaminar adherence, which causes delamination in punching operations and requires considerably more expensive and time-consuming machining processes, such as sawing or milling, as well as the high level of moisture absorption, which necessitates a costly drying operation (2 hours at 120°C to 140°C) for the laminates and prepgs before the pressurizing operation. In addition to this, there is a fact that in the machining of molded articles based on a PI and a BT, the borer is subject to greater wear resulting from the preparation of the fitting bores. Another serious disadvantage of these resin systems is that their material cost is 6 to 10 times higher than other resins.

A considerably cost-effective resin system is obtained when aromatic and/or heterocyclic polyepoxide resins, that is, polyglycidyl compounds are combined with aromatic polyamines as curing agents. These types of polyamines, known for example from the German Patent No. 2,743,680, give network polymers that particularly have thermal shape stability and age resistance. From European Published Patent Application 0274646, it can be understood that when 1,3,5-tris(3-amino-4-alkylphenyl)-2,4,6-trioxo-hexahydrotriazine is used as a curing agent, a laminate is obtained, which exhibits a glass transition temperature of up to 245°C and is distinguished by satisfactory processing and machining characteristics.

Even when the mentioned resin systems exhibit widely differing burning characteristics, the fact of being inherently not flame retardant enough is disadvantageous for all of them. Therefore, to fulfill the requirement indispensable for many application purposes, namely, to pass the fire test according to UL 94V with the rating V-O, it is impossible to do without the application of highly effective, bromine-containing flame retardants. The result is that one must put up with the potential danger associated with bromine compounds, and with a deterioration of the thermomechanical property level caused by the bromine compounds. That is, it is known that adding core-brominated aromatic compounds brings about a reduction of the glass transition temperature. It was found, for example, that the glass transition temperature of polyimides is reduced by 40°C to 70°C when bromine compounds are added (refer to "Polymer Journal", Vol. 20 (1988), pp. 125 fol.). In the epoxide and polyamine systems described in European Published Patent Application 0274646, a reduction of the T<sub>G</sub> by approximately 50°C to values of 200°C or less has been observed when the epoxy component is partially replaced by a brominated compound, which corresponds to a total bromine content of 4%.

For these reasons, there have been many attempts to replace the bromine-containing flame retardants with less problematical substances. For example, fillers with a quenching gas effect were suggested, such as hydrated aluminum oxides (refer to "J. Fire and Flammability", Vol. 3 (1972), pp. 51 fol.), basic aluminum carbonates (refer to "Plast. Engng.", Vol. 32 (1976), pp. 41 fol) and magnesium hydroxides (European Published Patent Application 0243201), as well as vitrifying fillers, such as borates (refer to "Modern Plastics", Vol. 47 (1970), No. 6, pp. 140 fol) and phosphates (U.S. Patent Nos. 2,766,139 and 3,398,019). Associated with all of these fillers is the disadvantage however, that in part they cause the mechanical, chemical and electrical properties of the composite materials to deteriorate considerably. Moreover, they require

special, for the most part more expensive processing techniques, since they tend to sediment and to increase the viscosity of the filled resin system.

The flame-retarding effectiveness of red phosphorus has  
5 also been previously described (British Patent No. 1,112,139), optionally combined with finely pulverized silicon dioxide or hydrated aluminum oxide (U.S. Patent No. 3,373,135). Materials are thereby obtained which, due to the phosphoric acid that forms in the presence of moisture and the associated  
10 corrosion, limit the use for electrotechnological and electronics purposes. Furthermore, organic phosphorous compounds, such as phosphoric acid esters, phosphonic acid esters and phosphines, have been suggested as flame-retarding additives (refer to W.C. Kuryla and A.J. Papa "Flame Retardancy  
15 of Polymeric Materials", Vol. 1, pp. 24-38 and pp. 52-61, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973). Since these compounds are known for their "softening" properties and are used all over the world on a large scale as softeners for polymers (British Patent No. 10,794), this alternative is not very promising either.

20 It is also possible to use phosphorous compounds, such as epoxy group-containing phosphorous compounds which are anchorable in the epoxy resin network, to regulate the flame retardancy of epoxy resins. However, a great many of these compounds are liquid or crystalline, so that use of them to  
25 regulate the flame retardancy of epoxy resins arises no problem. This is because they either distinctly lower the softening point of the solid resins, cause stickiness, or in the case of crystalline compounds, recrystallize the compounds (refer to German Published Patent Application No. 2,538,675). Therefore,  
30 in all known operations, epoxy group-containing phosphorus compounds are first reacted in a prereaction with bisphenols or phenolic resins (German Published Patent Application No. 2,538,675 and Japanese Kokai Publication Sho-58-185631), with dicarboxylic acids (refer to "Vysokomol. Soedin.", Ser. B. 29  
35 (1), pp. 45-47 (1987)), or with polyester resins made from

dihydroxy compounds and dicarboxylic acids (Japanese Kokai Publication Sho-50-043221). Only then are they cured (primarily ionically) in a mixture with the epoxy resins. However, the flame retardance that is attained is negligible.

5 Thus, for example, for resins obtained through a prereaction with bisphenols, LOI (Limiting Oxygen Index) values of 23.5 to 24 are attained (refer to German Published Patent Application No. 2,538,675). These are values that one would find with combustible materials, such as wool (LOI = 25), while the LOI

10 values for known flame retardant materials, such as polysulphone (LOI = 30), polyvinyl chloride (LOI = 42), polyvinylidene chloride (LOI = 60) and polytetrafluoroethylene (LOI = 95), lie considerably higher (refer to D.W.V. Krevelen "Properties of Polymers", Elsevier Scientific Publishing Comp.,

15 Amsterdam, Oxford, New York, 1976, pp. 526 fol.). In the case of the conversion products of polyester resins with triglycidyl phosphates (refer to Japanese Kokai Publication Sho-50-43221), so-called halogen compounds and antimony trioxide must be added to regulate the flame retardancy of polyester fibers.

20 The thermomechanical properties of the molded articles obtained by curing, however, are likewise insufficient. Thus, for example, a  $T_g$  of 45°C to 80°C is obtained during the aminic curing of epoxy resins resulting from methyl diglycidyl phosphonate and dicarboxylic acids (refer to "Vysokomol. Soedin.", Ser. B. 29 (1), pp. 45-47 (1987)). This conforms with the experience that phosphoric acid ester groups drastically soften both the main polymer chain as well as the side chain, and thus the glass transition temperature is lowered (refer to "Journal of Macromolecular Science", Vol. C1, No. 1 (1967), pp 30 3 fol.).

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, it is an object of the present invention to provide epoxy resin mixtures for manufacturing prepregs and composite materials, which can be obtained inexpensively and 35 are comparable in processability to epoxy resins found in an

industrial scale, and also which yield flame retardant molded articles or composite materials having a highest possible glass transition temperature (> 200°C), and which can be rated at V-O according to UL 94V without adding halogen compounds or antimony trioxide.

5

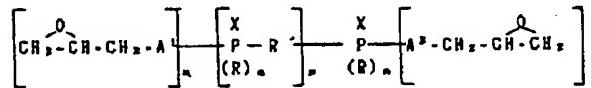
[Means for Solving the Problems]

The foregoing object is achieved by the present invention which provides an epoxy resin mixture containing the following components:

10 (A) a phosphorus-free aromatic and/or heterocyclic polyepoxy resin which may be optionally mixed with an aliphatic epoxy resin,

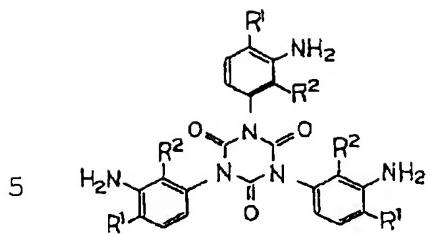
(B) an epoxy group-containing phosphorus compound represented by the following structural formula:

15



wherein m represents 0 or 1; n represents 0, 1 or 2; o represents 1, 2 or 3, provided that  $m + n + o = 3$ ; p represents 0, 1 or 2; X represents an O or S atom bonded via a free electron pair or a double bond; R represents an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, an alkenyl group having 2 to 3 carbon atoms, an aryl group, an aralkyl group, a dialkylamino group, an alkylarylamino group or a 3-trialkylsilyl-propyl group, bonded directly or via O or S; R' represents a bridge composed of O, S, phenylene, dioxyphenylene, dioxynaphthylene,  $(\text{CH}_2)_r$ ,  $\text{O}-(\text{CH}_2)_r$  or  $\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}$  ( $r = 1$  to 3);  $\text{A}^1$  and  $\text{A}^2$  may be the same or different and each represent a single crystal or a bridge corresponding to R', and

20 25 30 (C) an aromatic polyamine, as a curing agent, represented by the following structural formula:



wherein one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represents H and the other represents an alkyl group in each of three aromatic partial structures.

It was found very surprisingly that both the flame retardance as well as the mechanical strength of the resultant reaction resin molded articles are distinctly improved when a combination of components of the aforesaid type is applied; that is, a combination of (phosphorus-free) aromatic and/or heterocyclic polyepoxide resins, epoxy group-containing phosphorous compounds and polyamines (as curing agents). Moreover, it was surprisingly discovered that the combination of the components (A), (B), and (C) according to the present invention can be processed cost-effectively and comparably or even better than the epoxy resins found in technical applications. The prereaction of liquid or crystalline epoxy group-containing phosphorous compounds with bisphenols or dicarboxylic acids, described as necessary in the prior art, is therefore not required.

The following compounds are particularly suited as a polyepoxy resin, that is, as a polyglycidyl compound: aromatic polyglycidyl ethers, such as bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol F diglycidyl ether and bisphenol S diglycidyl ether; polyglycidyl ethers of phenol/formaldehyde resins and cresol/formaldehyde resins; resorcinol diglycidyl ether and tetrakis (p-glycidylphenyl) ethane; di- or polyglycidyl esters of phthalic, isophthalic and terephthalic acids as well as of trimellitic acid; N-glycidyl compounds of aromatic amines and heterocyclic nitrogen bases, such as N,N-diglycidyl-aniline, N,N,O-triglycidyl-p-aminophenol, triglycidyl isocyanurate and N,N,N',N'-tetraglycidyl-bis (p-aminophenyl)-methane;

hydantoin epoxy resins and uracil epoxy resins; as well as di- and polyglycidyl compounds of polyvalent aliphatic alcohols, such as 1,4-butanediol, trimethylol propane and polyalkylene glycol. Furthermore, modified epoxy resins are also suited as  
5 the component (A), for example, oxazolidinone-modified epoxy resins. These types of compounds are already known (refer to "Angew. Makromol. Chem." Vol. 44 (1975), pp. 151-163, as well as U.S. Patent No. 3,334,110); mentioned for this purpose as an example is the reaction product of bisphenol A diglycidyl  
10 ether with diphenylmethane diisocyanate (in the presence of a suitable accelerator). The reaction products of epoxy resins with amine-modified bismaleimides are mentioned as further examples of modified epoxy resins. The polyepoxy resins can be present in the epoxy resin mixtures according to the present  
15 invention, singly or in a mixture. Epoxidized novolak preferably with a hydrolyzable halogen content of less than 0.1%, is preferably used as a polyepoxy resin.

The component (B) can also find application both in the form of a single compound as well as in the form of a mixture of several compounds. The following epoxy group-containing phosphorous compounds, all of which are already known, are suited for example as the component (B): methyl diglycidyl phosphonate, ethyl diglycidyl phosphonate, propyl diglycidyl phosphonate, butyl diglycidyl phosphonate, vinyl diglycidyl phosphonate, phenyl diglycidyl phosphonate and biphenyl diglycidyl phosphonate; methyl diglycidyl phosphate, ethyl diglycidyl phosphate, n-propyl diglycidyl phosphate, n-butyl diglycidyl phosphate, isobutyl diglycidyl phosphate, allyl diglycidyl phosphate, phenyl diglycidyl phosphate,  
25 p-methoxyphenyl diglycidyl phosphate, p-ethoxyphenyl diglycidyl phosphate, p-propyloxyphenyl diglycidyl phosphate, p-isopropoxyphenyl diglycidyl phosphate, phenylthiodiglycidyl phosphate, triglycidyl phosphate, tris(glycidylethyl) phosphate, p-glycidylphenyl ethyl  
30 glycidyl phosphate and benzyl diglycidyl thiophosphate.  
35

The synthesis of these compounds is accomplished, for example, by reacting phosphonic-acid chlorides or phosphoric-acid chlorides with glycidol (refer to "Zh. Obshch. Khim.", Vol. 54, 10<sup>th</sup> edition (1984), pp. 2404 fol.), by reacting 5 phosphoric acid or phosphonic acid with epichlorohydrin (Japanese Kokai Publication Sho-51-143620) or by epoxidizing phosphorous compounds, which contain groups with olefinic double bonds (U.S. Patent No. 2,856,369).

The mixing ratio (by weight) of the components (A) and 10 (B) can be varied within a broad range in accordance with the desired property spectrum. For certain applications, it is even possible to do completely without the component (A). The mixing ratio of (A) to (B), in the epoxy resin mixture of the present invention, is from 10:1 to 1:10, advantageously from 15 4:1 to 1:4, and particularly from 2:1 to 1:2.

Some of the aromatic polyamines used as curing agents in the epoxy resin mixtures according to the present invention are already known. Polyamines of the indicated structure with R<sup>1</sup> = alkyl and R<sup>2</sup> = H are described in European Published Patent 20 Application No. 0274646. They are prepared by trimerization of 2,4-diisocyanate-alkylbenzenes and the subsequent hydrolysis of the remaining isocyanate groups. Compounds with R<sup>1</sup> = H and R<sup>2</sup> = alkyl are obtained similarly by trimerization of 2,6-diisocyanate-alkylbenzenes and subsequent hydrolysis. 25 In the epoxy resin mixtures according to the present invention, both the polyamines of the two types named above as well as mixtures of these compounds can be used as the component (C). Moreover, polyamines can be used, which are obtained by trimerization of mixtures of 2,4- and 30 2,6-diisocyanate-alkylbenzenes and the subsequent hydrolysis of the trimerization products. These types of mixtures are industrially available in a large amount and allow cost-effective preparation of the curing agent components.

In the hydrolysis of the isocyanate group-containing 35 trimerization products, a reaction can occur between the

isocyanate groups and the amino groups. Heterocyclic polyamines with urea groups are thereby obtained as a by-product of the hydrolysis reaction. These types of polyamines can be used as additive curing agent components in the epoxy resin mixtures according to the present invention, that is, they can find application in a mixture with the original curing agent. Besides the original curing agent or besides curing agent mixtures of the type named above, aromatic polyamines of a different kind can also be used in the epoxy resin mixtures, such as 4,4'-diaminodiphenyl methane and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, and/or other heterocyclic polyamines. The amount of such polyamines in the curing agent mixtures is generally 30% by weight at maximum.

In the case of the epoxy resin mixtures of the present invention, the ratio between the used epoxy functional group (the components A and B) and the used amine hydrogen functional group NH (the component C) can be from 0.9:1 to 1.5:1, preferably from 0.9:1 to 1.1:1, and advantageously from about 1:1.

In the production of prepgs, the individual components are dissolved singly or in combination in a cost-effective solvent, such as acetone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, methoxy ethanol or dimethylformamide, or in a mixture of such solvents. They are optionally combined into one solution and processed on currently available impregnation installations; that is, they are used to impregnate into fibers made of inorganic or organic materials, such as glass, metals, minerals, carbon, aramide, polyphenylene sulfide and cellulose as well as fabrics or fleece made from these or they are used to coat flat materials, such as foils made of a metal or plastic. The impregnating or coated reinforcing materials or insertion components are then dried at an elevated temperature, whereby, the solvent is removed and prepolymerization of the polyepoxide resin takes place. All in all, by this method, intended characteristics are obtained quite advantageously in view of cost.

The coatings and preprints manufactured in the manner as described above are non-sticky and are stable in storage at room temperature for a period of three months and more; in other words, their storage stability is adequate. They can be press-molded 5 into composite materials at a temperature of up to 200°C, and these resultant composite materials are distinguished by a high glass transition temperature of 250°C to 300°C and by inherent flame retardance. When a glass fabric was used, for example, as an insertion material with a weight part of 60 to 62%, then 10 the fabric passed the burning test according to UL 94V with a reliable V-O rating without having to add halogen compounds or other flame retardant additives, even in the case of test pieces with a wall thickness of 1.6 mm or even only 0.8 mm. It has proven to be especially advantageous, thereby, that no 15 corrosive or particularly toxic decomposition products form and that the smoke production is greatly reduced compared to other polymer materials, particularly bromine-containing epoxy resin molded articles.

The cured composite materials are also distinguished by 20 a small thermal expansion coefficient, which is constant over a broad temperature range, as well as by high chemical stability, corrosion resistance, minimal water absorption and excellent electrical property values. The adherence to the materials to be reinforced and to the materials to be bonded together is 25 excellent. When reinforcing materials of the mentioned type are used, preprints suited for mechanically highly stressable construction materials can be obtained. These construction materials are suited, for example, for applications in machine and automobile construction, and in aeronautics and in 30 electrotechnology, for example in the form of preprints for printed circuit board production, and particularly for the production of multi-layer circuits as well.

Particularly advantageous for the application as printed circuit board material is the high level of adhesive strength 35 of conducting paths made of copper, the high resistance to

delamination and excellent machinability, as evidenced for example by the boring of through holes, so that perfect bore holes are obtained with minimal borer wear. Thus, two-layer and multi-layer printed circuit boards can be manufactured more 5 reliably and more cost-effectively with the materials manufactured according to the present invention than is possible with materials conventionally used. In the case of the FR4 materials currently used on a large scale in the printed circuit board technology, bore holes must be subsequently 10 etched free of corrosion to allow for the following electrically conductive connection of the copper layers. In printed circuit board production, even when the higher cost of materials and more costly technical processes for printed circuit materials 15 on a polyimide base are eliminated, greater borer wear should be brought into consideration.

#### Examples

The present invention will be described in more detail by way of the following examples.

##### 20 Example 1: Production of Prepregs

A solution of A parts by weight (MT) of epoxidized novolak (with an epoxy value of 0.57) in B parts by weight of ethyl methyl ketone, was mixed with a solution of C parts by weight of a polyamine, which was prepared by trimerization of a 4:1 mixture 25 of toluol-2,4-diisocyanate and toluol-2,6-diisocyanate and subsequent hydrolysis into a product with an NH<sub>2</sub> value of 8.7%, in D parts by weight of ethyl methyl ketone and with E parts by weight of phenyl diglycidyl phosphonate (for preparation, refer to "Zh. Obshch. Khim.", Vol. 54, 10<sup>th</sup> edition (1984), pp. 30 2404 fol.). Table 1 shows the composition of various epoxy resin mixtures. A glass fabric (basket weave, weight per unit area: 197 g/m<sup>2</sup>) was continuously impregnated with these mixtures and dried in a vertical drying installation at a temperature of 50°C to 130°C. Prepregs manufactured in this manner are 35 non-sticky and stable in storage at room temperature for a

period longer than three months.

Table 1

Test No.	1	2	3	4	5
Components (parts by weight):					
A	66	48	42	34	0
B	18	16	14	11	0
C	34	36	35	36	40
D	34	28	28	24	34
E	0	16	22	30	60
Prepreg:					
Residual amount of solvent (%)	0.5	0.4	0.3	0.3	< 0.2
Gelling time of residue at 170°C (seconds)					
	47	60	65	71	61

5

To enable comparison with a conventional technique, the polyamine was replaced in another test by the curing agent dicyandiamide, which has been most widely used industrially. To this end, 60 parts by weight of phenyl diglycidyl phosphonate 10 was mixed with a solution of 9 parts by weight of dicyandiamide in 15 parts by weight of dimethylformamide and with 0.9 part by weight of dimethylbenzylamine. An attempt was made to continuously impregnate a glass fabric (basket weave, weight per unit area: 197 g/m<sup>2</sup>) with the thus obtained solution and 15 to guide it through a vertical drying installation at a temperature of 50°C to 160°C. It turned out, however, that in spite of varying the drawing speed and temperature setting, it was impossible to manufacture prepgs, since the resin became highly liquid under the drying conditions and flowed down from 20 the glass fabric. The tests showed that the resin capable of dropping, from which the solvent was removed, cannot be cured even after 45 minutes at 160°C and subsequently after 120 minutes at 180°C in a compartment drier. Therefore, this system

was not assessed any further.

**Example 2: Production of Laminates**

Eight each of the prepgs obtained according to Example 1 were molded in a molding press at 175°C and 70 bar. After 5 10 minutes, the 1.6 mm thick laminates were removed from the molding press and subsequently postcured for 2 hours at 200°C. The molded articles obtained in this manner were tested for their glass transition temperature ( $T_g$ ) and for inflammability according to UL 94V. The values are collectively shown in Table 10 2 (the test numbers correspond to those of Example 1).

Table 2

Test No.	1	2	3	4	5
<b>Measured value:</b>					
$T_g$ (°C)	230	250	260	260	260
Average burning time according to UL 94V (seconds)	> 40	4.5	1.4	< 1	0
Rating	Impossible	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0

15 **Example 3: Production of Printed-Circuit Board Material**

Stacks of eight layers each of the prepgs manufactured according to Example 1 were coated with one copper foil each (thickness: 18 µm) on the top and on the bottom and press-molded at 175°C and 70 bar for 30 minutes. This so-called base material 20 was subsequently postcured for 2 hours in an oven at 200°C. Table 3 contains the test values measured on these materials (the test numbers correspond to those of Example 1).

Table 3

Test No.	2	3	4
<b>Measured value:</b>			
Adherence of Cu foil at RT (N/mm)	1.5	1.6	1.6
Steel ball test to evaluate layer bonding	+	+	+
Solder bath test at 288°C/20 sec	+	+	+
Water absorption (mg)	14	16	16
Surface resistance (Ohm)	$8 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{12}$
Dielectric constant (1 MHz)	4.82	4.88	4.85
Average burning time according to IEC 249-1 (seconds)	2.4	1.2	< 1
Cutting capability according to DIN 53488	+	+	+
Borer wear test	+	+	+
After structuring of Cu layers			
Surface corrosion according to IPC-B-25	+	+	+
Cutting edge corrosion according to IEC 249-1	+	+	+
( "+" means: passed)			

**Example 4**

5        38 parts by weight of epoxidized novolak (with an epoxy value of 0.57) was dissolved in 14 parts by weight ethyl methyl ketone and mixed with a solution of 14 parts by weight of a polyamine prepared according to Example 1 (with a NH<sub>2</sub> value of 8.7%) in 30 parts by weight of ethyl methyl ketone, as well as  
 10      with 22 parts by weight of triglycidyl phosphate (for preparation refer to "Plaste und Kautscuk", Vol. 8 (1964), pp. 515 fol.). The obtained solution was processed into prepgs, as described in Example 1. The residual solvent content of the prepgs was to 0.3%, and the gelling time at 170°C was 35 seconds.

After drying, the prepgs were non-sticky and were stable in storage at room temperature for more than three months.

Eight prepgs were each molded in a molding press at 175°C and 70 bar. After 10 minutes, the 1.6 mm thick laminates 5 were removed from the molding press and subsequently postcured for 2 hours at 200°C. The glass transition temperature of the molded articles obtained in this manner was 300°C.

Example 5

A 60% solution of 183 parts by weight of a polyamine 10 corresponding to Example 1 (with an NH<sub>2</sub> value of 8.7%) in ethyl methyl ketone as well as varying parts by weight of a glycidyl group-containing phosphorous compound (see Table 4) were added to a 80% solution of 175 parts by weight of epoxidized novolak (epoxy value: 0.57) in ethyl methyl ketone. The solution 15 thereby obtained in most cases had a viscosity that is too high for processing into prepgs and was therefore diluted directly at the impregnating installation with additional ethyl methyl ketone to the extent that 0.22 to 0.23 mm thick prepgs can be manufactured by impregnating a glass fabric (basket weave, 20 weight per unit area: 197 g/m<sup>2</sup>) and subsequently drying vertically at 50°C to 130°C. After drying, the prepgs were non-sticky and at room temperature they were stable in storage for more than three months.

Eight prepgs were each molded in a molding press at 25 175°C and 70 bar. After 10 minutes, the 1.6 mm thick laminates were removed from the molding press and subsequently postcured for 2 hours at 200°C. Table 4 contains the values measured on the laminates.

Table 4

Test No.	6	7	8	9	10	11
Components for manufacturing prepreg (parts by weight):						
Epoxidized novolak	175	175	175	175	175	175
Polyamine	183	183	183	183	183	183
Methyl diglycidyl phosphonate <sup>1)</sup>	104	-	-	-	-	-
Ethyl diglycidyl phosphonate <sup>1)</sup>	-	111	-	-	-	-
Methyl diglycidyl phosphate <sup>2)</sup>	-	-	112	-	-	-
Ethyl diglycidyl phosphate <sup>2)</sup>	-	-	-	119	-	-
Phenyl diglycidyl phosphate <sup>2)</sup>	-	-	-	-	143	-
p-methoxyphenyl diglycidyl phosphate <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	158
Measured values in laminate:						
Glass transition temperature T <sub>G</sub> (°C)	270	270	260	260	270	260
Average burning time according to UL 94V (seconds)	2.5	4.0	2.0	3.1	< 1	2.0
Rating	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
1) refer to "Zh. Obshch. Khim.", 54 (10) 2404 (1984) or "C.A." 102 (19), 166845d						
5 2) refer to "Isv. Akad. Nauk. SSSR" Ser. Khim. (9), 2006 (1967) or "C.A." 68 (7), 29789d						
Example 6						
10 A 60% solution of 183 parts by weight of a polyamine corresponding to Example 1 (with an NH <sub>2</sub> value of 8.7%) in ethyl methyl ketone as well as 135 parts by weight of phenyl-diglycidyl phosphonate were added to an 80% solution of						

varying parts by weight of an epoxy resin (see Table 5) in ethyl methyl ketone. The solution thereby obtained in most cases had a viscosity that is too high for processing into prepgs and was therefore diluted directly at the impregnating installation  
5 with additional ethyl methyl ketone to the extent that 0.22 to 0.23 mm thick prepgs can be manufactured by impregnating with a glass fabric (basket weave, weight per unit area: 197 g/m<sup>2</sup>) and subsequently drying vertically at 50°C to 130°C. After drying, the prepgs were non-sticky and at room temperature  
10 they were stable in storage for more than three months.

Eight prepgs were each molded in a molding press at 175°C and 70 bar. After 10 minutes, the 1.6 mm thick laminates were removed from the molding press and subsequently postcured for 2 hours at 200°C. Table 5 contains the values measured on  
15 these materials.

Table 5

Test No.	12	13	14	15	16
Components for manufacturing prepeg (part by weight):					
Epoxidized novolak <sup>1)</sup>	185	93			
Oxazolidinone-modified epoxy resin <sup>2)</sup>	-	238	-	-	-
Bisphenol-A-diglycidyl ether <sup>3)</sup>	-	-	175	-	-
Bisphenol-F-diglycidyl ether <sup>4)</sup>	-	-	-	164	-
Hydantoin epoxy resin <sup>5)</sup>	-	-	-	-	175
Polyamine	183	183	183	183	183
Phenyl-diglycidyl-phosphonate	135	135	135	135	135
Measured values in laminate:					
Glass transition temperature (°C)	275	230	260	255	270
Average burning time according to UL 94V (seconds)	1.2	4.2	2.2	1.5	3.0
Rating	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0

<sup>1)</sup> Epoxy value: 0.54

Viscosity at 150°C: 600 cSt

<sup>2)</sup> Epoxy value: 0.21<sup>3)</sup> Epoxy value: 0.57

Viscosity at 25°C: 4,000 to 6,000 mPa·s

<sup>4)</sup> Epoxy value: 0.61

Viscosity at 25°C: 1,200 ± 100 mPa·s

<sup>5)</sup> Epoxy value: 0.57

Viscosity at 80°C: 9,000 mPa·s